Untersuchungen über die Brechungskoëffizienten einiger organischer Verbindungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Otto Karge

aus **Waldenburg** (Schlesien).

Halle a. S.
Buchdruckerei Hohmann.
1912.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0033

Inhalt.

Seite

I. Einleitung 7

II. Das Versuchsmaterial 9

III. Die Methode 11

1. Die Lichtquellen 11

2. Die Methode, Beschreibung der Apparate und ihrer Aichung 11

IV. Die Ergebnisse 19

V. Erörterung der Ergebnisse 23

VI. Zusammenfassung 37

I. Einleitung.

Vielfach ist für flüssige organische Substanzen die Beziehung zwischen Brechungskoëffizient und Dichte, die Aenderung des Brechungskoëffizienten innerhalb homologer Reihen und der Zusammenhang zwischen Brechungskoëffizient und chemischer Konstitution untersucht worden. Anläßlich dieser Untersuchungen ist auch für einige Substanzen die Aenderung des Brechungskoëffizienten mit der Temperatur bestimmt. Einige derartige Bestimmungen finden sich in den Arbeiten von:

Dale und Gladstone, Phil. Transact. pag. 887. 1858.
Landolt, Pogg. Ann. 117, pag. 353. 1862
122, pag. 545. 1864.
Schrauf, Pogg. Ann. 116, pag. 193. 1862
118, pag. 359. 1863
119, pag. 461, 553. 1863
133, pag. 479. 1868.
Rühlmann, Pogg. Ann. 132, pag. 177. 1867.
Ketteler, Wied. Ann. 33, pag. 353, 506. 1888.
Kanonnikoff, Journ. f. prakt. Chem., 31, pag. 321. 1885
32, pag. 497. 1885.
Dorn und Lohmann, Ann. d. Phys. 29, pag. 529. 1909.

Die meisten der Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit des Brechungskoëffizienten beschränken sich jedoch auf verhältnismäßig niedrige Temperaturen.

Auf gütige Anregung von Herrn Prof. Dr. E. Dorn habe ich in vorliegender Arbeit die Brechungskoëffizienten einiger organischer Verbindungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bis zu höheren Temperaturen hinauf bestimmt.

II. Das Versuchsmaterial.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden an folgenden Substanzen ausgeführt:

1. Nonylsäure.
2. Caprinsäure.
3. Undecylsäure.
4. Isobutylcarbinol.
5. Methylpropylcarbinol.
6. Dimethylaethylcarbinol.

Die Substanzen 1, 3—6 sind von Kahlbaum, Berlin, 2 von Merck, Darmstadt bezogen.

In der beigegebenen Tabelle enthält die erste Spalte die Namen, die zweite die Formeln, die dritte und vierte die Schmelz- und Siedepunkte.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
1. Nonylsäure	$C_9 H_{18} O_2$	$+15{,}5^0$	254^0
2. Caprinsäure	$C_{10} H_{20} O_2$	$+31{,}4^0$	269^0
3. Undecylsäure	$C_{11} H_{22} O_2$	$+28{,}5^0$	—
4. Isobutylcarbinol	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 OH$	-134^0	131^0
5. Methylpropylcarbinol	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$	—	$118{,}5^0$
6. Dimethylaethylcarbinol	$(CH_3)_2 \cdot C \cdot OH \cdot C_2 H_5$	-12^0	102^0

Während in homologen Reihen im allgemeinen die Schmelz- und Siedepunkte um so höher liegen, je höher man in der Reihe emporsteigt, folgen bei den Fettsäuren zwar die Siedepunkte dieser Regel, die Schmelzpunkte dagegen zeigen das abweichende Verhalten, daß die Schmelzpunkte der Säuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen höher liegen als die der beiden nächstliegenden mit ungerader Anzahl.

Bei den drei Isomeren des Amylalkohols wurde von Herrn Dr. Böhm[1] die Dielektrizitätskonstante und die Dichte in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Während die Dichten mit zunehmender Temperatur regelmäßig abnehmen, nimmt mit steigender Temperatur die Dielektrizitätskonstante erst zu, erreicht ein Maximum und sinkt dann allmählich wieder.

[1] Dissertation, Halle 1911.

III. Die Methode.

1. Die Lichtquellen.

Als Lichtquellen für Rot und Gelb dienten Li und Na in der Flamme eines kräftigen Terquembrenners, für Grün und Blau die Quecksilberbogenlampe in Quarzglas von Heraeus.

Um andersfarbige Lichtarten zu beseitigen, wurden für Rot und Blau Filter der „Neuen Photographischen Gesellschaft Steglitz-Berlin“ benutzt, für Grün ein Trog mit einer konzentrierten Lösung von Didymchlorür und Kaliumbichromat.

Die Wellenlängen der benutzten Lichtarten waren folgende:

Rot: $\lambda = 6708$
Gelb: $\lambda = 5893$
Grün: $\lambda = 5461$
Blau: $\lambda = 4357$

Die Wellenlängen wurden gerechnet in Angström-Einheiten.

---

2. Die Methode, Beschreibung der Apparate und ihrer Aichung.

Das Prinzip des zur Bestimmung des Brechungskoëffizienten benutzten Apparates war das des Refraktometers

von Abbe. Die Versuchsanordnung, insbesondere die Heizvorrichtung, war die von Dorn[1] angegebene. Während bei dem Apparat von Abbe eine Beobachtung nur bis ca. 70° möglich ist, läßt sich die Anordnung von Dorn bis zu relativ hohen Temperaturen hinauf verwenden. Weitere Vorteile waren, daß nur geringe Mengen Substanz nötig waren, ferner die bequeme Heizung des Apparates, die auch eine genaue Bestimmung der Temperatur erlaubte.

Der optische Teil des Apparates bestand aus zwei gleichschenklig rechtwinkligen Prismen aus starkbrechendem Glase, zwischen deren Hypotenusenflächen die zu untersuchende Substanz gebracht wurde. Die Vorderfläche der Prismen war ein Quadrat von 1 cm Seitenlänge. Zusammengesetzt bildeten sie einen Würfel von 1 cm Kantenlänge. Die Prismen wurden zusammengesetzt in den Heizapparat gebracht, der mittels einiger Klammern auf dem Tischchen eines Spektrometers befestigt war, dessen Kollimator abgeschraubt war.

Der Heizapparat (s. Taf. I, Fig. 1, 1a 1b) bestand aus Kupfer. Auf ein 2 mm starkes Neusilberblech N war eine Kupferplatte K_1 von 9 mm Dicke aufgeschraubt. Sie war von dem Neusilberblech durch eine 6,5 mm dicke wärmeisolierende Asbestschicht A getrennt. Auf K_1 waren zwei Kupferplatten K von 1 cm Höhe angebracht, die nach hinten und vorn abgeschrägt waren, um den Durchblick D D freizulassen. Darüber wurde wieder eine 9 mm starke Kupferplatte gebracht auf der sich ein Neusilberstift mit einer wärmeisolierenden Elfenbeinkugel zum Abheben der Deckplatte befand. K_2 und K waren mit einer Bohrung zur Aufnahme eines dünnen Stabthermometers versehen. Der Durchblick D D konnte durch

[1] E. Dorn und W. Lohmann, Ann. d. Phys. 29 pag 537 1909.

geeignet gefaßte Glimmerstücke verschlossen werden. An K_1 und K_2 befanden sich seitlich je zwei runde Kupferstäbe von 9 mm Durchmesser und 36 mm Länge.

Die Heizung des Kupferapparates erfolgte durch den elektrischen Strom. Ueber die Ansätze S wurden Glaszylinder gestreift, die mit einer Wickelung von dünnem Nickeldraht versehen und mit einer Asbestschicht überkleidet waren. Durch Variieren eines in den Stromkreis der Heizspulen geschalteten Regulierwiderstandes gelang es leicht, die Temperatur bei jedem gewünschten Punkte konstant zu halten oder kleine Schwankungen herbeizuführen. Das beim Versuch benutzte Thermometer war 250teilig und wurde berichtigt nach einem in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften.

Da das Thermometer sich nur bis -20^0 im Kupferapparat befand, mußte wegen des herausragenden Fadens zu der abgelesenen Temperatur eine Korrektion hinzugefügt werden. Die richtige Temperatur des Kupfers wurde berechnet nach der Formel:

$$t = t' + a\,(t' - t_0)\;0{,}000157,$$

wo t' die abgelesene Temperatur, a die in Graden ausgedrückte Länge des herausragenden Fadens und t_0 die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens ist. t_0 wurde folgendermaßen ermittelt. Es wurde unmittelbar neben dem Thermometer ein Hilfsthermometer angebracht, dessen Gefäß sich etwa in der mittleren Höhe des herausragenden Fadens befand und das immer kurz vor der Beobachtung abgelesen wurde. Die am Hilfsthermometer abgelesene Temperatur wurde als die des herausragenden Fadens angenommen.

Da nun trotz der guten Wärmeleitung des Kupfers nicht anzunehmen war, daß die Temperatur im Innern der Prismen mit der durch das Thermometer angezeigten des Kupfers genau übereinstimmte, wurde besonderer Wert darauf gelegt, die Abweichung der Temperatur im Glasprisma von der des Kupferapparates genau zu bestimmen. Dies geschah folgendermaßen. Die Prismen wurden ersetzt durch einen gleich großen Würfel aus Spiegelglas, der mit einer bis zur Mitte reichenden Bohrung versehen war. In diese wurde die Lötstelle Eisen-Konstantan eines vorher geaichten Thermoelements gebracht. Der übrige Raum der Bohrung wurde mit angefeuchtetem, verriebenem Asbest ausgefüllt, der rasch trocknete. Dann wurde ebenso wie bei der Beobachtung auf konstante Temperatur erwärmt und die durch das Thermoelement angezeigte Temperatur im Glasprisma mit der durch das Thermometer angezeigten Temperatur des Kupferapparates verglichen. Hierdurch wird zugleich die Korrektion wegen des herausragenden Fadens mit berücksichtigt, bzw. die Unsicherheit in ihrer Ermittelung zum größten Teil unschädlich gemacht.

Zur Aichung des Thermoelements wurde die Lötstelle Eisen-Konstantan neben das Gefäß des Normalthermometers in ein elektrisch heizbares Oelbad gebracht. Die Lötstellen Eisen-Kupfer und Konstantan-Kupfer befanden sich in vollständig mit Eis umgebenen Petroleumbädern. Die Kupferdrähte waren an ein Siemens'sches Millivoltmeter angeschlossen. Es wurde unter ständigem Rühren erwärmt und für je 1^0 Zunahme am Thermometer der Ausschlag am Millivoltmeter mit der durch das Normalthermometer angezeigten Temperatur verglichen.

Die sich ergebenden Gesamtkorrektionen der abgelesenen

Temperatur — einschließlich der wegen des herausragenden Fadens — sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Abgelesene Temperatur	Korrektion
0°	0,0°
20°	− 0,2°
30°	− 0,2°
40°	− 0,1°
50°	− 0,1°
60°	− 0,1°
70°	+ 0,1°
80°	+ 0,1°
90°	+ 0,5°
100°	+ 0,8°
110°	+ 1,3°
120°	+ 2,0°
130°	+ 2,2°
140°	+ 2,5°
150°	+ 3,2°

Unter der Bedingung, daß der Brechungskoëffizient des Glases höher war, als der der zu untersuchenden Substanz, ließ sich bei homogenem Licht leicht eine Stellung der Prismen finden, bei der ein Teil des Gesichtsfeldes hell, der andere dunkel war. Auf die Grenze zwischen Hell und Dunkel wurde das Fadenkreuz eingestellt. Alsdann wurde das Tischchen gedreht, bis das Fadenkreuz auf sich selber zurückgespiegelt wurde.

Aus dem Prismenwinkel p, dem Brechungskoëffizienten des Glases N und dem beobachteten Winkel φ ließ sich der

Brechungskoëffizient der Substanz n folgendermaßen berechnen. (s. Taf. I, Fig. 2.)

Für streifenden Verlauf des Lichtes in der zu untersuchenden Substanz ist:

$$n = N \cos \omega;$$

ferner hat man

$$\omega = \frac{\pi}{2} - \psi - p$$

also:

$$n = N \sin (\psi + p).$$

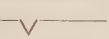
Der Teilkreis des bei den Messungen benutzten Spektrometers gestattete, Minuten abzulesen. Der Prismenwinkel p und der Brechungkoëffizient des Glases N wurden mit einem größeren Instrument bei etwa 20° bestimmt, bei dem auf 10″ abzulesen möglich war. Hieraus wurden unter Benutzung einer Formel von Reed[1] die Werte für höhere Temperaturen abgeleitet.

In der folgenden Tabelle sind die Werte für p und N zusammengestellt.

$$p = 44^\circ\ 59'\ 50''$$

t^0	Li = rot $\lambda = 6708$	Na = gelb $\lambda = 5893$	Hg = grün $\lambda = 5461$	Hg = blau $\lambda = 4357$
20°	1,7461	1,7551	1,7618	1,7914
40°	62	52	20	16
60°	64	54	21	19
80°	65	56	23	21
100°	67	58	25	24
120°	68	59	27	27
140°	70	61	29	31

[1] I. O. Reed, Wied. Ann. 65, pag. 707. 1898.

Die Substanz wurde, wenn sie bei Zimmertemperatur fest war, in folgender Weise zwischen die Prismen gebracht. Die Prismen wurden auf ein Kupferblech von dieser Gestalt  gelegt, das eine Prisma in die Vertiefung mit der Hypotenusenfläche nach oben. Dann wurde auf diese eine Messerspitze der Substanz gebracht und das Blech bis zum Schmelzen der Substanz mit der Spiritusflamme erwärmt. Dann wurden beide Prismen mit den Hypotenusenflächen gegen einander gedrückt, sodaß sich die Substanz über die ganze Fläche gleichmäßig ausbreitete. Nach dem Erkalten wurden die Prismen sorgfältig mit Chloroform gereinigt und in den Heizapparat gesetzt.

War die Substanz bei Zimmertemperatur flüssig, so erwies es sich als vorteilhafter, die gereinigten Prismen zusammengesetzt in den Heizapparat zu bringen und mittels eines Glasstäbchens einen Tropfen der Substanz auf die obere Kante der Berührungsfläche der Prismen zu bringen, von wo er sich über die ganze Fläche gleichmäßig verteilte.

Sehr störend war während der Beobachtungen das rasche Verdampfen der Substanz. Um dem entgegenzuwirken, wurde die Berührungsfläche der Prismen mit einem Streifen eines $^1/_{20}$ mm dicken Al-Blattes umgeben. Dadurch war es möglich, bei den Fettsäuren, die wegen der geringen Menge der Substanz schon bei ca. 110^0 verdampften, bis zu 160^0 zu beobachten.

Bei den Alkoholen erwies sich aber diese Maßregel als ungenügend, da trotzdem die Substanz schon bei 50^0—60^0 verdampfte. Es wurde also auf der Deckfläche ein kleiner Teil des Al-Streifens entfernt und an dessen Stelle ein kleiner Wattebausch, der mit Substanz getränkt war, gebracht. Bei den letzten Beobachtungen vor dem Siedepunkt genügte auch

diese Maßregel noch nicht. Denn da der Wattebausch nur klein sein konnte, verging, bis der Apparat wieder zusammengesetzt und die Temperatur im ganzen Apparat wieder eine gleichmäßige war, soviel Zeit, daß inzwischen die Substanz wieder verdampft war. Es wurde also so verfahren. Die Prismen wurden umgeben mit einem Al-Blatt, das die in Taf. I, Fig. 3 dargestellte Form hatte. 𝔊 ist die Grund-, 𝔇 die Deckfläche. Der Rand 𝔄 wurde nach oben umgebogen, 𝔅 ragte vor die vordere Prismenfläche etwa $^1/_2$ cm vor. Nun wurde bis auf die gewünschte Temperatur erwärmt, dann ein Tropfen der Substanz auf 𝔅 an die untere Prismenkante gebracht, von wo aus sich die Substanz erst zwischen dem Al-Blatt und der untern Prismenfläche, dann zwischen den Prismen ausbreitete Da der Apparat dabei nicht auseinandergenommen zu werden brauchte, blieb während des ganzen Vorganges die Temperatur im Apparat nahezu unverändert; auch konnte angenommen werden, daß infolge ihrer geringen Menge die Substanz sehr bald die Temperatur des Apparates angenommen hatte, sodaß eine Beobachtung bis nahe an den Siedepunkt möglich war.

Bei den Fettsäuren war ein solches Verfahren nicht möglich, da durch die Dämpfe der Kupferapparat angegriffen wurde.

Sehr störend machte sich bei Blau und besonders bei Rot die Lichtschwäche bemerkbar, durch die eine genaue Einstellung des Fadenkreuzes auf die Grenze sehr erschwert wurde.

Zur Vermeidung von seitlich einfallenden Lichtstrahlen wurde zwischen der Lichtquelle und dem Apparat ein Pappschirm aufgestellt, in den in der Höhe des Durchblicks ein Fenster geschnitten war, durch das die Lichtstrahlen auf die Prismen gelangten. Ferner zeigte es sich vorteilhaft, vor dem Durchblick eine Blende aus schwarzem Papier anzubringen.

IV. Die Ergebnisse.

In den folgenden Tabellen 1—6 sind die für die beobachteten Substanzen gefundenen Werte des Brechungskoëffizienten zusammengestellt. Jeder Wert ist mehrmals, mindestens dreimal, beobachtet, und aus den verschiedenen Werten ist das Mittel genommen.

1. Nonylsäure.

t°	Li = rot $\lambda = 6708$	Na = gelb $\lambda = 5893$	Hg = grün $\lambda = 5461$	Hg = blau $\lambda = 4357$
10°	1,4335	1,4362	1,4381	1,4460
20°	1,4295	1,4323	1,4343	1,4422
30°	1,4256	1,4285	1,4307	1,4382
40°	1,4218	1,4247	1,4269	1,4343
50°	1,4183	1,4207	1,4230	1,4304
60°	1,4145	1,4170	1,4193	1,4265
70°	1,4106	1,4133	1,4154	1,4227
80°	1,4066	1,4093	1,4116	1,4188
90°	1,4026	1,4052	1,4080	1,4150
100°	1,3986	1,4012	1,4043	1,4110
110°	1,3945	1,3971	1,4004	1,4075
120°	1,3905	1,3930	1,3966	1,4034
130°	1,3857	1,3891	1,3922	1,3996
140°	1,3818	—	1,3881	1,3957

2. Caprinsäure.

t°	Li = rot λ = 6708	Na = gelb λ = 5893	Hg = grün λ = 5461	Hg = blau λ = 4357
30°	1,4288	1,4321	1,4336	1,4422
40°	1,4253	1,4285	1,4301	1,4384
50°	1,4217	1,4242	1,4263	1,4345
60°	1,4176	1,4207	1,4225	1,4305
70°	1,4139	1,4168	1,4188	1,4267
80°	1,4101	1,4130	1,4148	1,4227
90°	1,4061	1,4091	1,4107	1,4187
100°	1,4022	1,4051	1,4069	1,4147
110°	1,3980	1,4014	1,4029	1,4107
120°	1,3943	1,3969	1,3987	1,4065
130°	1,3900	1,3929	1,3948	1,4025
140°	—	1,3889	1,3906	1,3983

3. Undecylsäure.

t°	Li = rot λ = 6708	Na = gelb λ = 5893	Hg = grün λ = 5461	Hg = blau λ = 4357
30°	1,4321	1,4348	1,4369	1,4445
40°	1,4282	1,4309	1,4330	1,4410
50°	1,4245	1,4272	1,4292	1,4371
60°	1,4208	1,4237	1,4258	1,4335
70°	1,4172	1,4200	1,4223	1,4297
80°	1,4135	1,4165	1,4183	1,4260
90°	1,4096	1,4125	1,4144	1,4220

t°	Li = rot λ = 6708	Na = gelb λ = 5893	Hg = grün λ = 5461	Hg = blau λ = 4357
100°	1,4060	1,4088	1,4104	1,4178
110°	1,4022	1,4047	1,4066	1,4137
120°	1,3979	1,4008	1,4030	1,4099
130°	1,3941	1,3969	1,3991	1,4060
140°	1,3899	1,3929	1,3950	1,4020
150°	1,3868	1,3890	1,3912	1,3980
160°	1,3826	1,3848	1,3874	1,3942
170°	—	—	1,3832	—

4. Isobutylcarbinol.

t°	Li = rot λ = 6708	Na = gelb λ = 5893	Hg = grün λ = 5461	Hg = blau λ = 4357
10°	—	1,4116	1,4125	—
20°	1,4044	1,4077	1,4089	1,4161
30°	1,4005	1,4041	1,4055	1,4122
40°	1,3967	1,4003	1,4018	1,4083
50°	1,3932	1,3967	1,3980	1,4041
60°	1,3895	1,3925	1,3941	1,4003
70°	1,3858	1,3885	1,3902	1,3965
80°	1,3820	1,3843	1,3862	1,3925
90°	1,3786	1,3800	1,3824	1,3887
100°	1,3749	1,3764	1,3788	1,3846
110°	1,3709	1,3726	1,3752	1,3803
120°	1,3670	—	1,3718	1,3762

5. Methylpropylcarbinol.

t^0	Li = rot $\lambda = 6708$	Na = gelb $\lambda = 5893$	Hg = grün $\lambda = 5461$	Hg = blau $\lambda = 4357$
20°	1,4033	1,4058	1,4081	1,4151
30°	1,3989	1,4020	1,4038	1,4110
40°	1,3950	1,3974	1,3996	1,4065
50°	1,3908	1,3935	1,3955	1,4022
60°	1,3865	1,3890	1,3912	1,3978
70°	1,3819	1,3849	1,3871	1,3936
80°	1,3781	1,3807	1,3830	1,3897
90°	1,3741	1,3764	1,3787	1,3858
100°	1,3694	1,3722	1,3747	1,3818
110°	—	1,3680	1,3704	1,3771

6. Dimethylaethylcarbinol.

t^0	Li = rot $\lambda = 6708$	Na = gelb $\lambda = 5893$	Hg = grün $\lambda = 5461$	Hg = blau $\lambda = 4357$
20°	1,4015	1,4039	1,4063	1,4133
30°	1,3970	1,3998	1,4019	1,4087
40°	1,3925	1,3952	1,3973	1,4038
50°	1,3881	1,3907	1,3925	1,3991
60°	1,3832	1,3858	1,3878	1,3943
70°	1,3785	1,3810	1,3835	1,3897
80°	1,3737	1,3765	1,3784	1,3851
90°	1,3691	1,3714	1,3738	1,3806

V. Erörterung der Ergebnisse.

Nonylsäure, Caprinsäure, Undecylsäure

folgen, wie aus den beigegebenen Kurven ersichtlich ist (s. Taf. II—IV), dem gewöhnlichen Gesetze für die Abhängigkeit des Brechungskoëffizienten von der Temperatur, wonach für den flüssigen Zustand der Brechungskoëffizient mit zunehmender Temperatur abnimmt, und zwar ist die Abnahme eine regelmäßige, sodaß die Kurven nahezu als Gerade verlaufen. Die Abnahme ist bei den drei Säuren ungefähr die gleiche, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, in der die Abnahme für die untersuchten Lichtarten für ein Temperaturzunahme von 1^0 angegeben ist.

	Nonylsäure	Caprinsäure	Undecylsäure
Rot	0,00039	0,00039	0,00038
Gelb	39	39	38
Grün	39	39	38
Blau	39	40	39

Auch die Differenz der Brechungsindizes für $\lambda = 0{,}0006708$ (Li) und 0,0004357 (Hg blau) ist bei den drei Säuren nahezu

dieselbe. Folgende Tabelle zeigt sie bei verschiedenen Temperaturen.

	Nonylsäure	Caprinsäure	Undecylsäure
30°	0,0126	0,0134	0,0124
60°	121	129	127
90°	124	126	124
120°	129	122	120

Um die relative Dispersion $D = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1}$ zu finden, war es nötig, die Brechungskoëffizienten n_F und n_C für die den Frauenhoferschen Linien F und C entsprechenden Wellenlängen zu bestimmen. Es wurden zu dem Ende die Brechungskoëffizienten als Abszissen, die Wellenlängen als Ordinaten aufgetragen, und die bei den verschiedenen Wellenlängen beobachteten Brechungskoëffizienten durch Kurvenzüge verbunden. Aus den Kurven ergaben sich dann die Brechungskoëffizienten für die Wellenlängen $\lambda_F = 4861$ und $\lambda_C = 6563$. In der folgenden Tabelle sind die Werte von n_F, n_C, $n_F - n_C$ und D für verschiedene Temperaturen zusammengestellt.

	t°	n_F	n_C	$n_F - n_C$	D
Nonylsäure	30°	1,4340	1,4259	0,0081	0,0189
	60°	1,4225	1,4145	80	192
	90°	1,4117	1,4025	92	222
	120°	1,4001	1,3905	97	247

	t^0	n_F	n_C	$n_F - n_C$	D
Caprin-	30°	1,4365	1,4252	0,0069	0,0160
säure	60°	1,4296	1,4182	70	166
	90°	1,4135	1,4068	69	169
	120°	1,4014	1,3945	69	174
Undecyl-	30°	1,4395	1,4326	0,0069	0,0159
säure	60°	1,4284	1,4214	70	165
	90°	1,4172	1,4102	70	170
	120°	1,4053	1,3986	67	167

Auffallend ist der kleine Abfall der relativen Dispersion bei 120° für Undecylsäure.

Betrachten wir die Abhängigkeit des Brechungskoëffizienten von der Anzahl der im Molekül anwesenden Kohlenstoffatome, so finden wir, daß mit einem Steigen in der Reihe auch der Brechungskoëffizient zunimmt. Diese Zunahme ist bei einer Zunahme der Atome im Molekül um CH_2 bei den untersuchten Säuren nur annähernd regelmäßig, nämlich bei 70° von Nonylsäure zu Caprinsäure

bei Rot 0,0033
Gelb 0,0035
Grün 0,0034
Blau 0,0040,

von Caprinsäure zu Undecylsäure, ebenfalls bei 70°,

bei Rot 0,0033
Gelb 0,0032
Grün 0,0035
Blau 0,0030.

Es erhebt sich nun die Frage, ob die Größe des Brechungskoëffizienten nur von der Anzahl der im Molekül anwesenden Atome, oder auch von ihrer Konstitution abhängt, und ob sich eine Gesetzmäßigkeit auffinden läßt, nach der sich die Brechungskoëffizienten eines Gliedes der Reihe aus denjenigen anderer Glieder berechnen lassen. Ein solches Gesetz hat Schrauf[1] aufgestellt. Es besagt: die optischen Eigenschaften der Glieder homologer Reihen ändern sich proportional mit denjenigen der Grundstoffe und den Gewichtsverhältnissen, in welchen letztere verbunden sind. Darnach müßten also die optischen Eigenschaften vollkommen unabhängig von der Konstitution sein. Da nun die Anzahl der Atome C, H und O einer Säure $C_n H_{2n} O_2$ das arithmetische Mittel ist aus der Anzahl der Atome von zwei Säuren, die von $C_n H_{2n} O_2$ in der Reihe nach oben und unten hin gleichweit abstehen, und da sich ja sowohl die optischen Eigenschaften, als auch die Atomgewichte von C, H und O nicht ändern, müssen sich die Brechungskoëffizienten von $C_n H_{2n} O_2$ darstellen lassen als das arithmetische Mittel der Brechungskoëffizienten von $C_{(n-p)} H_{2(n-p)} O_2$ und $C_{(n+p)} H_{2(n+p)} O_2$. Da diese Beziehung für alle Temperaturen und Farben gelten soll, müssen sowohl die Abnahme des Brechungskoëffizienten mit steigender Temperatur, als auch die Dispersion bei den drei Gliedern gleich sein, oder in einem bestimmten Verhältnis stehen. Da diese Forderungen bei den untersuchten drei Säuren erfüllt sind, habe ich aus den Brechungskoëffizienten der Nonylsäure und Undecylsäure einige der Caprinsäure für verschiedene Temperaturen und Farben berechnet und zum Vergleich mit den beobachteten

[1] Schrauf, Pogg. Ann. 119, pag. 467, 1863.

in den folgenden beiden Tabellen zusammengestellt. Die Werte in der ersten Tabelle gelten für Na – Licht, die in der zweiten für eine Temperatur von 70°.

t°	n_D beobachtet	n_D berechnet
30°	1,4321	1,4317
50°	1,4242	1,4240
70°	1,4168	1,4167
100°	1,4051	1,4050
130°	1,3929	1,3930

	n beobachtet	n berechnet
Rot	1,4139	1,4139
Gelb	1,4168	1,4167
Grün	1,4188	1,4189
Blau	1,4267	1,4262

Wie aus vorstehender Zusammenstellung hervorgeht, stimmen die beobachteten und berechneten Werte sehr nahe überein, sodaß also für die untersuchten drei Säuren die von Schrauf aufgestellte Beziehung bestätigt wird. Die Beziehung kann jedoch nicht allgemein gelten. Denn dann müßten, da ja die Konstitution auf den Brechungskoëffizienten keinen Einfluß haben dürfte, alle Isomere einer Substanz bei derselben Temperatur denselben Brechungskoëffizienten haben, was aber, wie aus den Tabellen IV, 4—6 (S. 21—22) hervorgeht, nicht allgemein der Fall ist.

Isobutylcarbinol, Methylpropylcarbinol, Dimethylaethylcarbinol.

Aus den Tabellen IV, 4—6 (S. 21—22), sowie aus den beigegebenen Kurven (s. Taf. V—VII) ergibt sich, daß auch bei den drei Isomeren des Amylalkohols dem gewöhnlichen Gesetze folgend der Brechungskoëffizient mit steigender Temperatur abnimmt, und zwar ist die Abnahme nicht bei allen dreien die gleiche, sondern beim tertiären Dimethylaethylcarbinol größer als beim sekundären Methylpropylcarbinol, und bei diesem größer als beim Isobutylcarbinol, wie folgende Tabelle zeigt, die die Abnahme für 1° Temperaturzunahme angibt.

	Isobutylcarbinol	Methylpropylcarbinol	Dimetylaethylcarbinol
Rot	0,00037	0,00042	0,00046
Gelb	39	42	46
Grün	37	42	46
Blau	40	42	47

Isobutylcarbinol zeigt ein unregelmäßiges Verhalten, insofern die Abnahme bei Gelb größer ist als bei Rot und Grün. Die bei den drei Isomeren verschiedene Abnahme des Brechungskoëffizienten zeigt, daß die für die Fettsäuren richtige Werte liefernde Beziehung von Schrauf für die Alkohole nicht gelten kann, daß also auch aus diesem Grunde ein Einfluß der Konstitution auf die optischen Eigenschaften anzunehmen ist.

Die Differenz der Brechungsindizes für $\lambda = 0{,}0006708$ (Li) und 0,0004357 (Hg = blau) zeigt folgende Tabelle, in der das

Dispersionsvermögen für verschiedene Temperaturen angegeben ist.

t°	Isobutylcarbinol	Methylpropyl-carbinol	Dimethylaethyl-carbinol
20°	0,0117	0,0118	0,0118
40°	116	115	113
60°	108	113	111
80°	105	116	114

Um die relative Dispersion $D = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1}$ zu finden, wurden n_F und n_C auf die bei den Fettsäuren (S. 24) angegebene Weise bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die Werte von n_F, n_C, $n_F - n_C$ und D für verschiedene Temperaturen aufgeführt.

	t°	n_F	n_C	$n_F - n_C$	D
Isobutyl-carbinol	20°	1,4121	1,4052	0,0069	0,0169
	40°	1,4048	1,3984	64	160
	60°	1,3973	1,3900	73	186
	80°	1,3898	1,3823	75	195
Methyl-propyl-carbinol	20°	1,4118	1,4036	0,0082	0,0202
	40°	1,4033	1,3953	80	201
	60°	1,3947	1,3867	80	206
	80°	1,3867	1,3784	83	218

	t^0	n_F	n_C	$n_F - n_C$	D
Dimethyl-	20^0	1,4098	1,4019	0,0079	0,0195
aethyl-	40^0	1,4006	1,3928	78	196
carbinol	60^0	1,3912	1,3836	76	197
	80^0	1,3819	1,3741	78	207

Da sowohl der Brechungskoëffizient, als auch die Dichte Funktionen der Temperatur sind, läßt sich durch Elimination der Temperatur eine Beziehung zwischen Brechungskoëffizient n und Dichte d aufstellen. Diese Beziehung ist nach der Formel von Lorenz[1] — Lorentz[2]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = r,$$

wo r = const von der Temperatur unabhängig ist. Um die Geltung der Formel für die drei Isomere des Amylalkohols zu prüfen, wurde das spezifische Brechungsvermögen r für die verschiedenen Temperaturen berechnet. Die Dichten sind in folgender Tabelle angegeben. Sie sind von Herrn Dr. Böhm[3] bestimmt.

t^0	Isobutylcarbinol	Methylpropyl-carbinol	Dimethylaethyl-carbinol
20^0	0,8113	0,8234	0,8172
30^0	0,8033	0,8117	0,8067
40^0	0,7953	0,7998	0,7963
50^0	0,7870	0,7878	0,7855

[1] L. Lorenz, Wied. Ann. 11. pag. 77 1880.
[2] H. A. Lorentz, Wied. Ann. 9. pag. 642 1880.
[3] Dissertation, Halle 1911. pag. 41.

t°	Isobutylcarbinol	Methylpropyhl-carbinol	Dimethylaethyl-carbinol
60°	0,7788	0,7763	0,7746
70°	0,7698	0,7662	0,7639
80°	0,7610	0,7556	0,7530
90°	0,7519	0,7454	0,7418
100°	0,7430	0,7349	0,7305
110°	0,7335	0,7207	—
120°	0,7247	—	—

In den folgenden Tabellen ist r berechnet; die durchschnittliche Aenderung von r für 10° Temperaturzunahme ist mit δr bezeichnet und in die unterste Reihe eingetragen.

Isobutylcarbinol.

t°	r rot	r gelb	r grün	r blau
20°	0,3017	0,3039	0,3047	0,3094
30°	0,3021	0,3045	0,3055	0,3099
40°	0,3026	0,3050	0,3060	0,3104
50°	0,3034	0,3058	0,3056	0,3108
60°	0,3040	0,3061	0,3072	0,3115
70°	0,3050	0,3068	0,3081	0,3125
80°	0,3058	0,3075	0,3088	0,3133
90°	0,3071	0,3081	0,3091	0,3136
100°	0,3080	0,3091	0,3109	0,3156
110°	0,3087	0,3103	—	0,3160
120°	0,3098	—	0,3133	0,3168
δ r	0,0008	0,0009	0,0009	0,0007

Methylpropylcarbinol.

t°	r rot	r gelb	r grün	r blau
20°	0,2966	0,2982	0,2997	0,3042
30°	0,2980	0,3000	0,3009	0,3059
40°	0,3000	0,3014	0,3029	0,3075
50°	0,3015	0,3033	0,3047	0,3092
60°	0,3029	0,3047	0,3055	0,3108
70°	0,3037	0,3058	0,3075	0,3119
80°	0,3052	0,3071	0,3087	0,3135
90°	0,3065	0,3081	0,3098	0,3150
100°	0,3074	0,3094	0,3113	0,3165
110°	—	0,3124	0,3141	0,3192
δ r	0,0014	0,0016	0,0016	0,0017

Dimethylaethylcarbinol.

t°	r rot	r gelb	r grün	r blau
20°	0,2977	0,2992	0,3008	0,3053
30°	0,2985	0,3004	0,3018	0,3063
40°	0,2994	0,3012	0,3026	0,3065
50°	0,3005	0,3022	0,3035	0,3080
60°	0,3013	0,3031	0,3045	0,3098
70°	0,3022	0,3039	0,3057	0,3101
80°	0,3031	0,3051	0,3065	0,3113
90°	0,3042	0,3059	—	0,3127
δ r	0,0009	0,0010	0,00095	0,0011

Aus vorstehenden Tabellen ergibt sich, daß r mit steigender Temperatur etwas zunimmt. Daß der Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ nicht genau der Dichte proportional ist, hat nach Drude[1] seinen Grund darin, daß nicht nur eine Gattung von schwingungsfähigen Elektronen mit ultravioletten Eigenschwingungen existiert, sondern daß auch schwingungsfähige Jonen mit ultraroten Eigenschwingungen vorhanden sind.

Daß Eigenschwingungen im Ultraroten bei den drei Isomeren vorhanden sind, geht noch aus einer andern Tatsache hervor.

Nach der Theorie von Maxwell besteht zwischen dem Brechungskoëffizienten n und der Dielektrizitätskonstante ε die einfache Beziehung:

$$n = \sqrt{\varepsilon}.$$

Diese Beziehung kann aber für die drei Amylalkohole keine Geltung haben. Denn während bei einer Abnahme von n mit der Temperatur auch ε abnehmen müßte, zeigen die von Herrn Dr. Böhm ermittelten Dielektrizitätskonstanten das absonderliche Verhalten, daß sie erst zunehmen, einen maximalen Betrag erreichen und dann allmählich wieder abnehmen. Ferner zeigt sich, daß $\sqrt{\varepsilon}$ durchweg bei weitem größer ist als n. In der folgenden Tabelle habe ich einige Werte von n und $\sqrt{\varepsilon}$ für verschiedene Temperaturen zum Vergleich zusammengestellt. Die Werte von n gelten für Na - Licht. Die Werte von ε sind der Dissertation von Herrn Dr. Böhm entnommen.

---

[1] Drude, Optik, pag. 381. 1906.

	t^0	n_D	ε	$\sqrt{\varepsilon}$
Isobutylcarbinol	19,7°	1,4078	5,837	2,42
	49,7°	1,3968	9,148	3,02
	80,2°	1,3842	7,485	2,74
Methylpropyl-carbinol	19,5°	1,4060	6,093	2,47
	51,6°	1,3942	7,271	2,70
	81,9°	1,3715	5,973	2,44
Dimethylaethyl-carbinol	20,2°	1,4040	5,678	2,38
	49,7°	1,3908	5,382	2,32
	80,4°	1,3763	5,067	2,25

Die aus vorstehender Zusammenstellung ersichtliche Differenz zwischen n und $\sqrt{\varepsilon}$ erklärt nun die elektromagnetische Lichttheorie[1] dadurch, daß die Differenz $\varepsilon - n^2$ gleich der Summe der Dielektrizitätskonstanten der Jonen ist, deren Eigenschwingungen im Ultraroten liegen, und daß im Ultraroten mindestens ein Absorptionsgebiet vorhanden ist.

Im Folgenden gebe ich zum Vergleich mit den von mir beobachteten Werten eine Zusammenstellung der bisher beobachteten Brechungskoëffizienten der Fettsäure- und Alkoholreihe. Die Brechungskoëffizienten gelten für Na-Licht und sind den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. Die römischen Ziffern in der ersten Spalte bezeichnen verschiedene Präparate derselben Substanz.

[1] Drude, Optik, pag. 373. 1906.

Substanz	t^0	n_D	Beobachter
Ameisensäure	20°	1,37137	Landolt
Essigsäure I	20°	1,37182	„
II	20°	1,37218	Damien
Propionsäure I	0°	1,39529	Korten
I	10°	1,38898	„
I	20°	1,38481	„
II	20°	1,38460	Landolt
Buttersäure n I	0°	1,40664	Korten
I	10°	1,40245	„
I	20°	1,39826	„
n II	20°	1,39760	Landolt
n III	20°	1,39789	Brühl
Iso	20°	1,39300	„
Valeriansäure Iso I	0°	1,41158	Korten
I	10°	1,40751	„
I	20°	1,40344	„
II	20°	1,40433	Landolt
Capronsäure Iso	20°	1,41382	„
Oenanthsäure	20°	1,42146	„
Nonylsäure	40°	1,4247	Karge
Caprinsäure	40°	1,4285	„
Undecylsäure	40°	1,4309	„
Propylalkohol n I	0°	1,39358	Korten
I	10°	1,38972	„
II	18°	1,38581	Schütt
I	20°	1,38586	Korten
III	20°	1,38543	Brühl
Iso I	20°	1,38126	Landolt

Substanz	t^0	n_D	Beobachter
Propylalkohol Iso II	20°	1,37757	Brühl
Butylalkohol n	20°	1,39909	„
Iso I	20°	1,39594	Landolt
II	20,5°	1,3956	Gladstone
Amylalkohol Iso I	20°	1,40783	Landolt
II	20°	1,40723	Brühl
III	20°	1,4077	Karge
Methylpropylarbinol	20°	1,4058	„
Dimethylaethyl-carbinol	20°	1,4039	„

Vorstehende Zusammenstellung, sowie die von mir ermittelten Werte lassen erkennen, daß mit einem Steigen in der Reihe auch der Brechungskoëffizient zunimmt, und zwar nicht gleichmäßig bei einem Steigen um CH_2, ferner daß Isomere verschiedene Brechungskoëffizienten besitzen. Man erkennt ferner, daß die von Schrauf aufgestellte Beziehung zwischen den Brechungskoëffizienten der einzelnen Fettsäuren auch bei diesen nur für Säuren gleicher Konstitution gilt.

VI. Zusammenfassung.

1. Es wurden die Brechungskoëffizienten bei verschiedenen Temperaturen für folgende Substanzen bestimmt:

a) Nonylsäure
Caprinsäure
Undecylsäure

b) Isobutylcarbinol
Methylpropylcarbinol
Dimethylaethylcarbinol.

2. Die Abnahme des Brechungskoëffizienten mit steigender Temperatur ist bei allen eine regelmäßige, jedoch nicht bei allen die gleiche.

3. Die Brechungskoëffizienten der Fettsäuren nehmen mit dem Steigen in der Reihe zu.

4. Isomere haben bei gleicher Temperatur verschiedene Brechungskoëffizienten. Der Brechungskoëffizient hängt also nicht nur von der Anzahl der Atome im Molekül ab, sondern auch von der Konstitution.

5. Die Konstante der Lorenz-Lorentz schen Formel steigt für die Amylalkohole etwas mit zunehmender Temperatur.

6. Die Maxwell'sche Formel für die Beziehung zwischen Brechungskoëffizient und Dielektrizitätskonstante hat für die Amylalkohole keine Gültigkeit.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden vom Oktober 1910 bis Oktober 1911 im physikalischen Institut der Universität Halle a. S. ausgeführt.

Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Dorn statte ich hier den aufrichtigsten Dank ab für die freundliche Anregung zu vorliegender Arbeit, sowie für die liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung.

Fig. 1b.

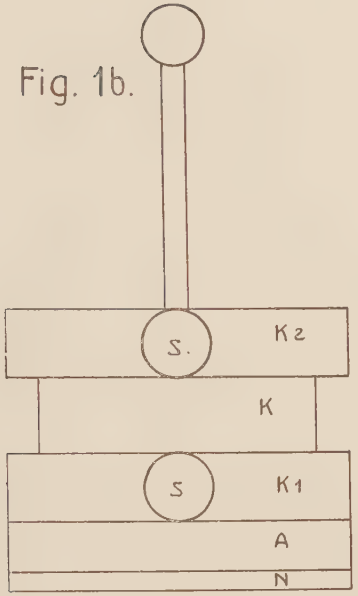


Fig. 1.

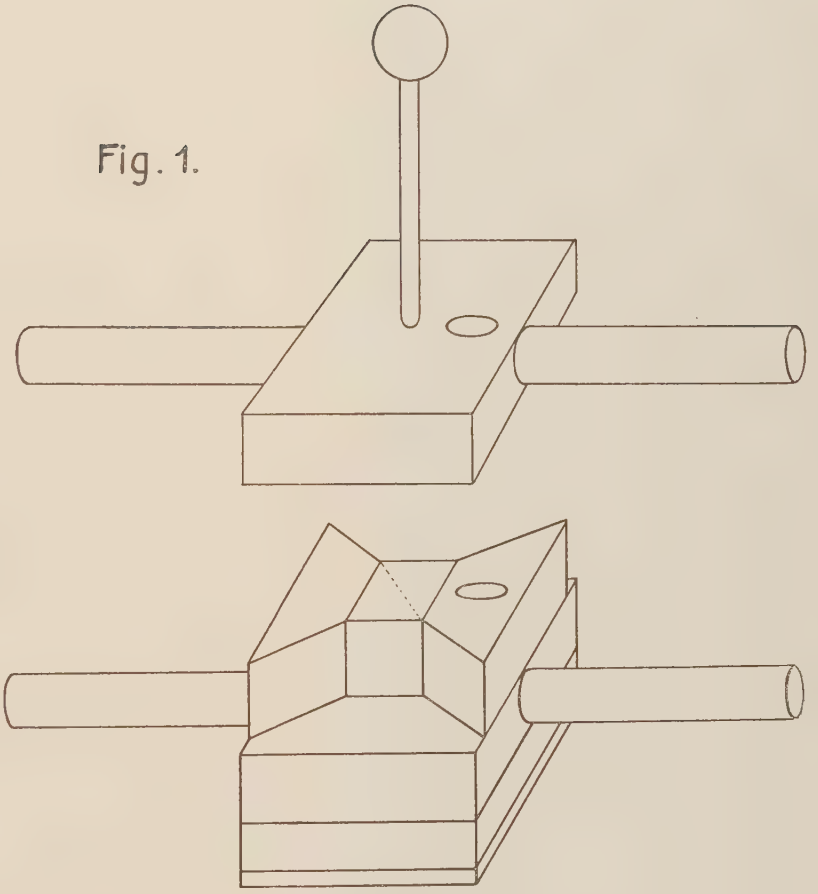


Fig. 2.

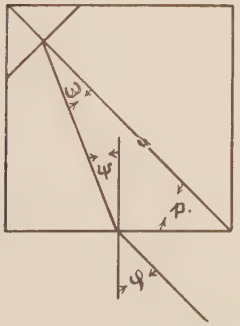


Fig. 3.

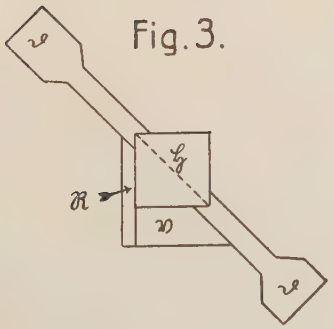
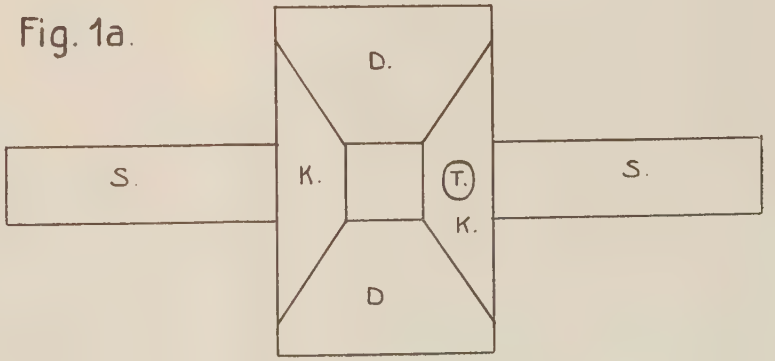
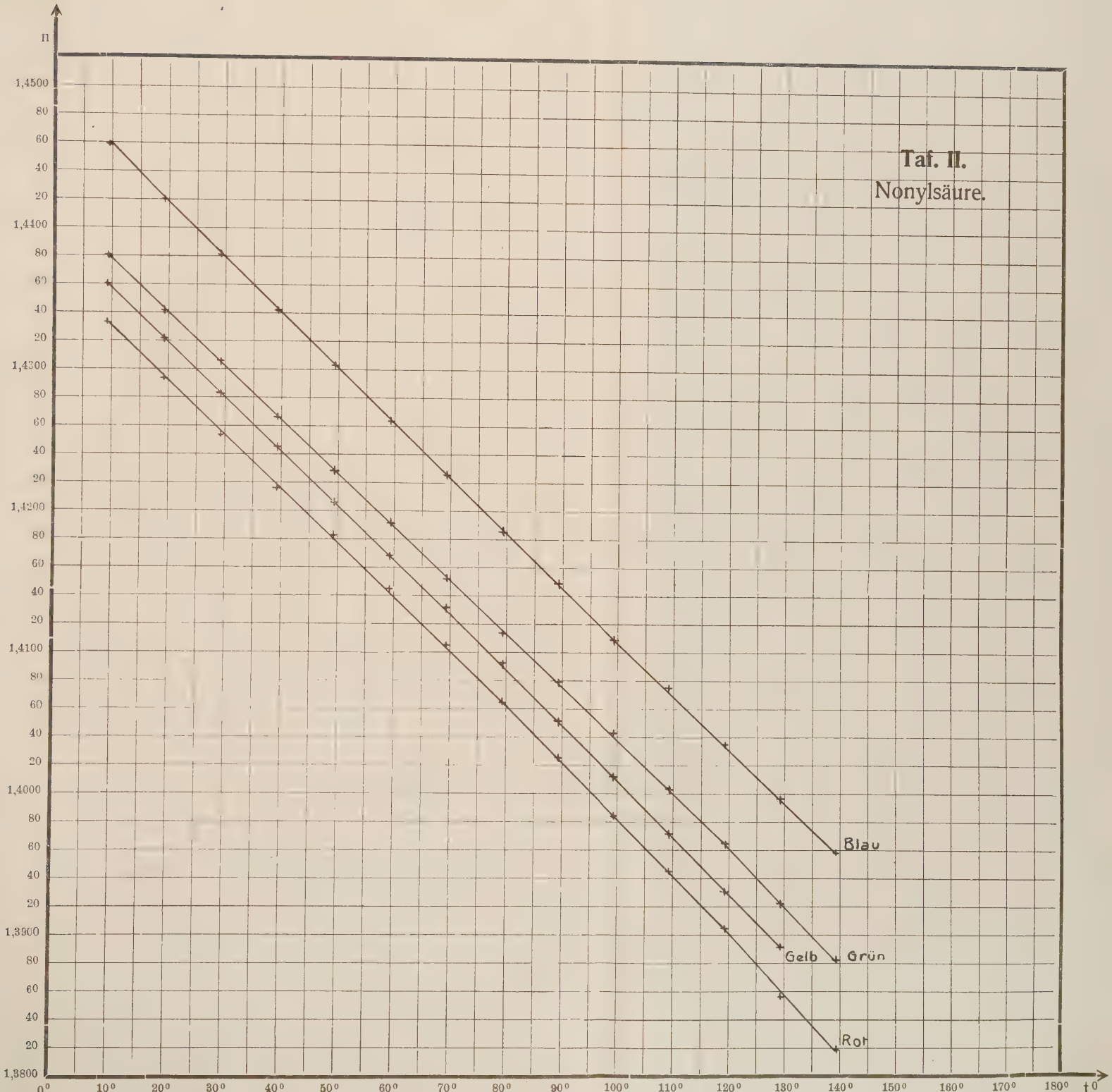
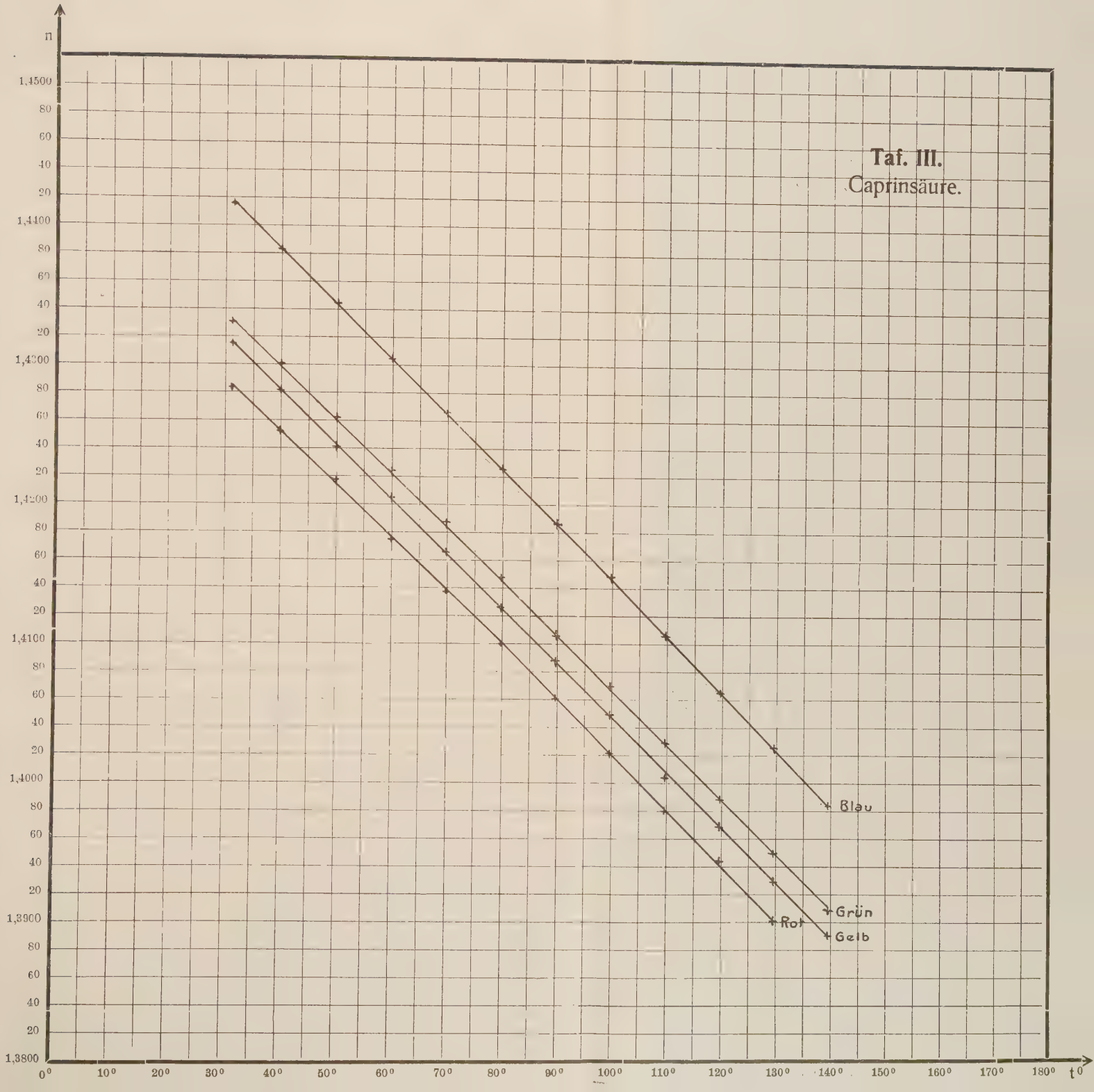
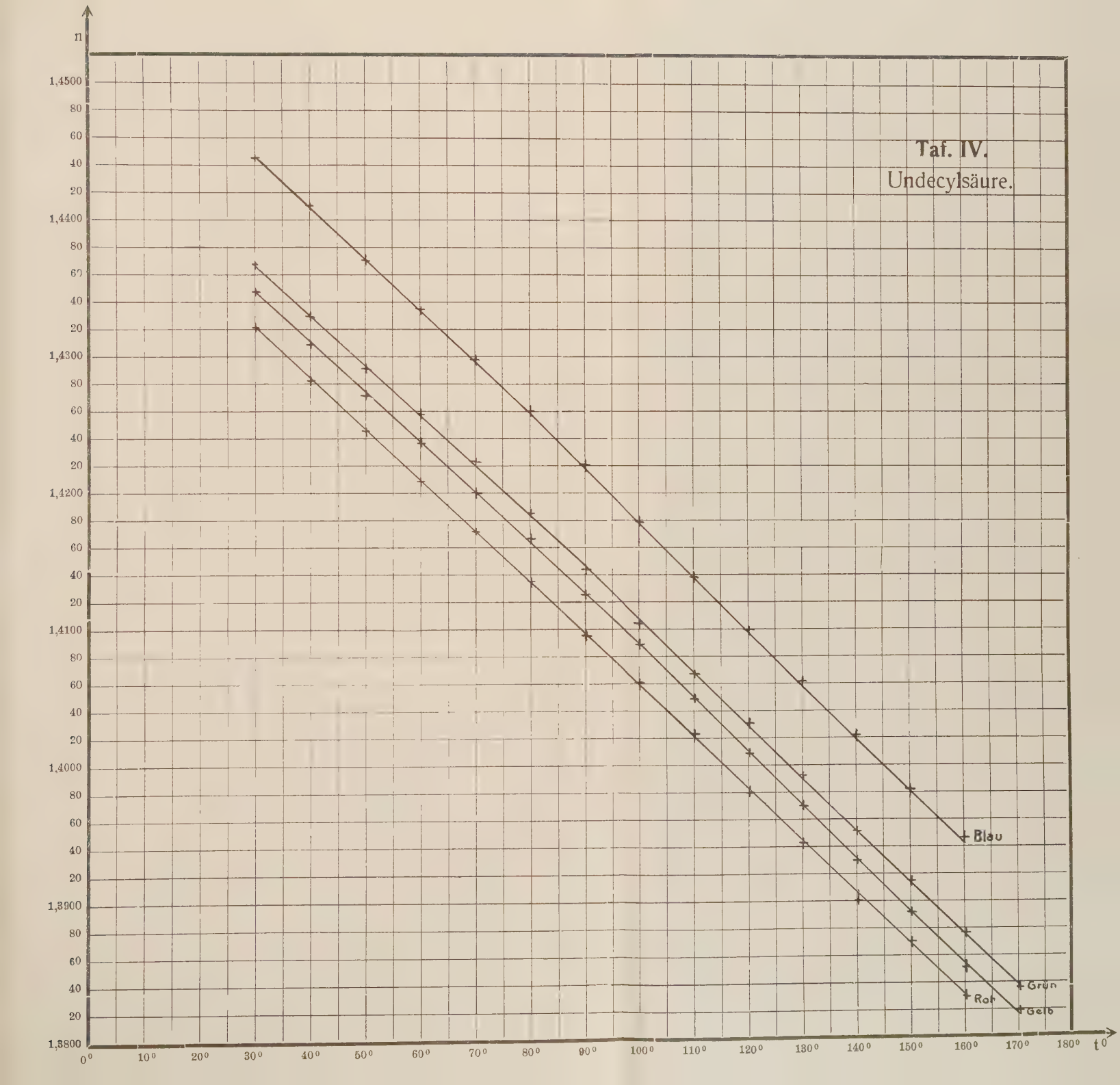


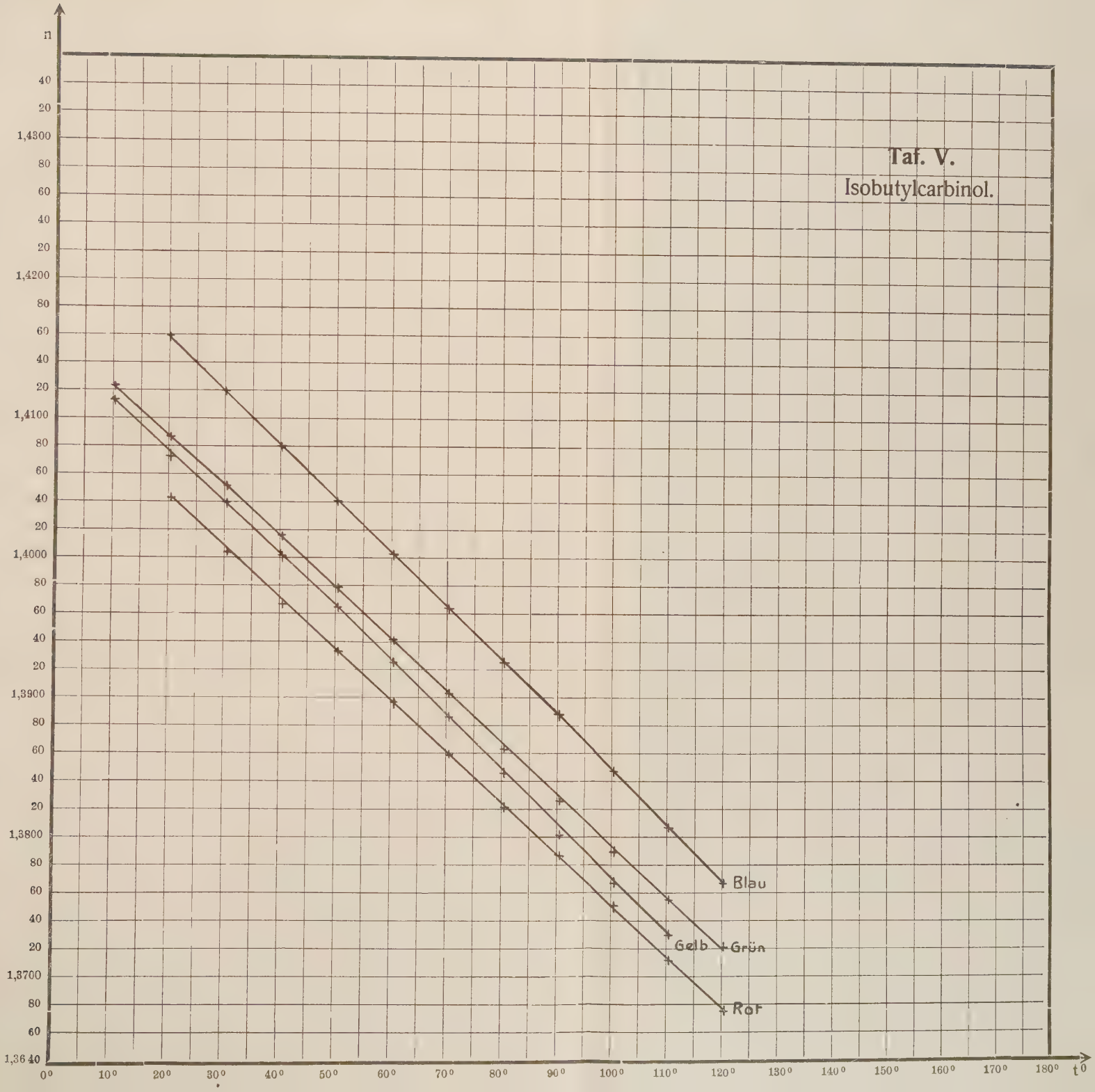
Fig. 1a.

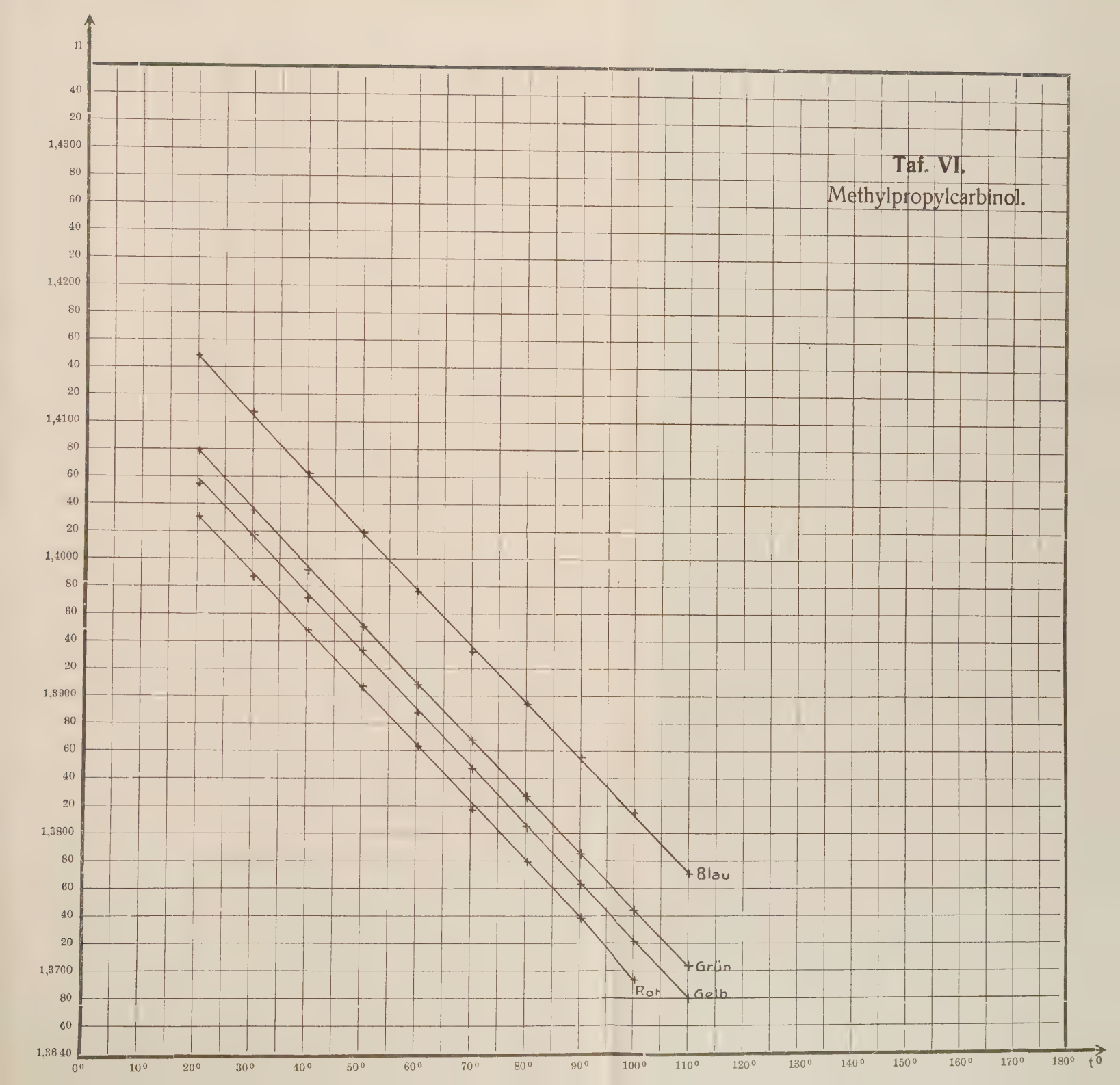


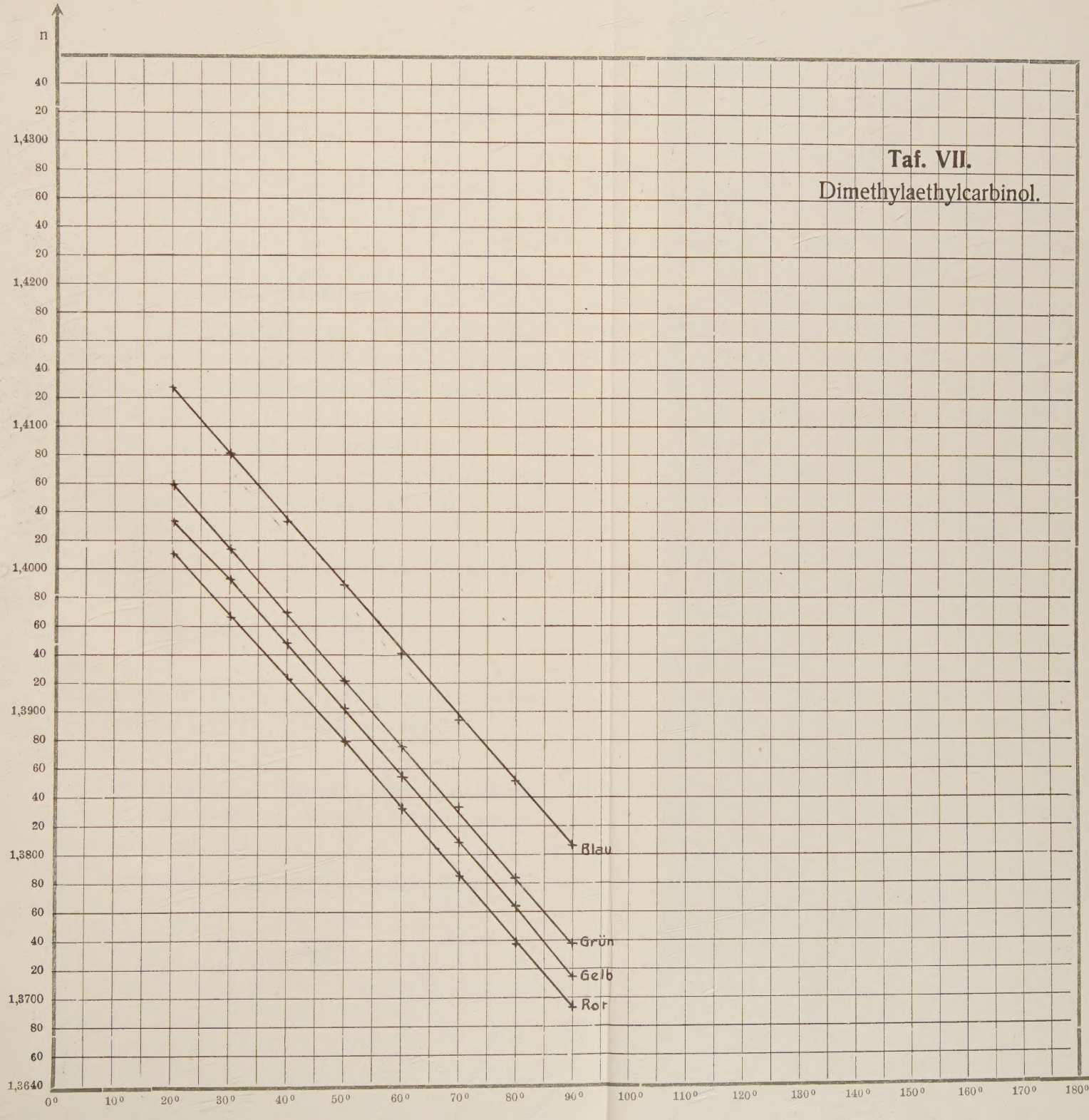

n
1,4500
80
60
40
20
1,4400
80
60
40
20
1,4300
80
60
40
20
1,4200
80
60
40
20
1,4100
80
60
40
20
1,4000
80
60
40
20
1,3900
80
60
40
20
1,3800
0°
10°
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°
90°
100°
110°
120°
130°
140°
150°
160°
170°
180°
t°
Taf. II.
Nonylsäure.
Blau
Grün
Gelb
Rot


n
1,4500
80
60
40
20
1,4400
80
60
40
20
1,4300
80
60
40
20
1,4200
80
60
40
20
1,4100
80
60
40
20
1,4000
80
60
40
20
1,3900
80
60
40
20
1,3800
0°
10°
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°
90°
100°
110°
120°
130°
140°
150°
160°
170°
180°
t°
Taf. III.
Caprinsäure.
Blau
Grün
Rot
Gelb


n
1,4500
80
60
40
20
1,4400
80
60
40
20
1,4300
80
60
40
20
1,4200
80
60
40
20
1,4100
80
60
40
20
1,4000
80
60
40
20
1,3900
80
60
40
20
1,3800
0°
10°
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°
90°
100°
110°
120°
130°
140°
150°
160°
170°
180°
t°
Taf. IV.
Undecylsäure.
Blau
Grün
Roth
Gelb


n
40
20
1,4300
80
60
40
20
1,4200
80
60
40
20
1,4100
80
60
40
20
1,4000
80
60
40
20
1,3900
80
60
40
20
1,3800
80
60
40
20
1,3700
80
60
1,3640
Taf. V.
Isobutylcarbinol.
Blau
Gelb
Grün
Roт
0°
10°
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°
90°
100°
110°
120°
130°
140°
150°
160°
170°
180°
t°


Taf. VI.
Methylpropylcarbinol.
n
1,4300
1,4200
1,4100
1,4000
1,3900
1,3800
1,3700
1,3640
Blau
Grün
Gelb
Rot
0°
10°
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°
90°
100°
110°
120°
130°
140°
150°
160°
170°
180°
t°


n
40
20
1,4300
80
60
40
20
1,4200
80
60
40
20
1,4100
80
60
40
20
1,4000
80
60
40
20
1,3900
80
60
40
20
1,3800
80
60
40
20
1,3700
80
60
1,3640
Taf. VII.
Dimethylaethylcarbinol.
Blau
Grün
Gelb
Rot
0°
10°
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°
90°
100°
110°
120°
130°
140°
150°
160°
170°
180°
t°

Lebenslauf.

Ich, Otto Karge, bin am 8. Mai 1885 zu Waldenburg (Schlesien) geboren, bin evangelischer Religion und preußischer Staatsangehörigkeit. Von Ostern 1895 bis Ostern 1905 besuchte ich das Kgl. Gymnasium zu Lauban (Schlesien), das ich mit dem Zeugnis der Reife verlies. Ich studierte im S.-S. 1905 in Jena, vom W.-S. 1905/06 bis S.-S. 1907 in Breslau, vom W.-S. 1907/08 bis W.-S. 1911/12 in Halle a. S., wo ich auch das Examen rigorosum bestand.

Ich hörte bei folgenden Herren Professoren und Dozenten:

In Jena:

Gutzmer, Knorr, Thomae, Winkelmann, Binswanger.

In Breslau:

Baumgartner, Freudenthal, Hertz, Hintze, Kneser, Ladenburg, Lummer, Rosanes, Sturm, v. Wenckstern.

In Halle:

Bauch, Buchholz, Dorn, Eberhard, Fries, Goldschmidt, Gutzmer, Martiny, Menzer, Schmidt, Scupin, Tubandt, Vorländer, Wiese.

Allen meinen Lehrern bin ich zu großem Danke verpflichtet.